COSSA

DETERMINAZIONE

DELLE FORMOLE MINERALOGICHE

SULLA

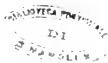
DETERMINAZIONE DELLE FORMOLE MINERALOGICHE

DI ALCUNI CARBONATI ROMBOEDRICI MISTI

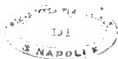
NOTA

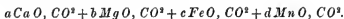
DEL

Dott. ALFONSO COSSA

PROFESSORE DI CHIMICA.

SULLA

DETERMINAZIONE DELLE FORMOLE MINERALOGICHE

DI ALCUNI CARBONATI ROMBOEDRICI MISTI [1]

Nel determinare in base ai risultati dell' analisi chimica le formole stechiometriche dei carbonati romboedrici misti contenenti gli ossidi di calcio, di magnesio, di ferro, di manganese, si ammette generalmente che questi minerali sono costituiti da una semplice mescolanza dei carbonati isomorfi di calce, di magnesia, di ossido ferroso, di protossido di manganese, e si adottano per conseguenza delle formole che sono comprese nell' espressione generale seguente:

$$a CaO, CO^2 + b MgO, CO^2 + c FeO, CO^2 + d MnO, CO^2.$$

A seconda poi dei rapporti numerici che passano tra le quantità a, b, c, d, si riferiscono i minerali analizzati alla *dolomite*, alla *mesitina*, alla *siderite*, alla *dialloggite*, oppure se ne istituiscono delle nuove varietà mineralogiche, come ad esempio: la *guhrhofianite*, la *conite*, la *breunnerite*.

Studiando le proprietà fisico-chimiche, e specialmente il modo col quale si comportano nell' acqua satura di gaz anidride carbonica alcune dolomiti e mesitine del Piemonte consegnatemi dal Commendatore Quintino Sella, mi sono confermato nell' idea, già ammessa da molti mineralogisti, che i car-

[1]) Questo breve lavoro, frutto di alcune ricerche istituite nel corso di questo anno nel laboratorio chimico dell' Istituto, venne presentato alla Reale Accademia delle Scienze di Torino nell' adunanza del 20 giugno 1869.

bonati di calce e di magnesia nella *dolomite normale* [1]), ed i carbonati di magnesia e di ossido ferroso nella ***mesitina-normale*** si trovano non semplicemente mescolati, ma uniti in uno stato di vera combinazione chimica. — Continuando in questi studii avrei pure trovato un argomento valevole, a mio avviso, per dimostrare che molti campioni di quelle dolomiti e mesitine che non contengono i carbonati metallici nelle proporzioni di equivalenti eguali, si possono razionalmente ritenere come costituiti da una miscela isomorfa, o, di due carbonati doppii, per esempio di dolomite normale e di mesitina normale ($m[CaO, MgO, C^2O^4] + n[MgO, FeO, C^2O^4]$); oppure di un carbonato doppio e di un carbonato semplice, per esempio di mesitina normale e di siderite: ($m[MgO, FeO, C^2O^4] + nFeO, CO^2$).

È cosa notissima che l'acqua satura di gaz acido carbonico scioglie in proporzioni diverse così i carbonati di calce, di magnesia, di ferro, come i minerali che constano della loro mescolanza o combinazione [2]). Da varie esperienze da me istituite allo scopo di determinare precisamente il coefficiente di solubilità di alcuni carbonati romboedrici, risulta che mentre mille parti in peso di acqua distillata satura di gaz carbonico alla temperatura di 18^0 gradi ed alla pressione di 750 millimetri disciolgono 0,970 parti di spato calcare, nelle medesime condizioni di temperatura e di pressione ne disciolgono:

0,115 di magnesite cristallizzata,
0,720 di siderite,
0.310 di dolomite normale,
0,075 di mesitina normale [3]).

[1]) Chiamo dolomite e mesitina normale quelle specie mineralogiche che contengono equivalenti eguali dei carbonati di calce e di magnesia; di magnesia e di ossido ferroso.

[2]) Si ammette generalmente che il carbonato calcare ed in generale i carbonati ferrosi si trovano disciolti nell'acqua satura di acido carbonico allo stato di carbonati acidi o di bicarbonati. Le ricerche di Bineau però (Ann. de Chim. et de Phys. sér. 3e, vol. 41, pag. 296) tendono a stabilire che il gaz acido carbonico disciolto nell'acqua non esercita sui carbonati alcuna azione chimica.

[3]) Le cifre suesposte indicano la media di tre determinazioni istituite con le cautele indicate nelle mie «Ricerche di chimica mineralogica» inserite nel vol. IV degli Atti della Real Accademia delle Scienze di Torino. — Nelle ricerche che si riferiscono alla siderite ed alla mesitina ebbi cura di eliminare la presenza dell'aria atmosferica onde impedire la scomposizione del carbonato ferroso. — I minerali di cui sonmi servito per la determinazione del coefficiente di solubilità sono i seguenti: 1.° Spato islandico affatto privo di carbonato ferroso e di altre materie

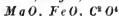
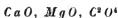
Se nella dolomite e nella mesitina normale i carbonati di calcio, di magnesio e di ferro fossero soltanto mescolati in quella parte di detti minerali che è suscettibile di essere disciolta dall' acqua satura di acido carbonico, si dovrebbero trovare i singoli carbonati in quantità corrispondenti al loro rispettivo coefficiente di sulubilità, mentre invece vi si dovrebbero riscontrare in quella istessa proporzione ponderale nella quale essi si trovano nella dolomite e nella mesitina se questi minerali sono realmente costituiti da una combinazione del carbonato calcico col carbonato magnesiaco; o, del carbonato magnesiaco col carbonato ferroso. — Ora i risultati dei cimenti analitici da me istituiti danno ragione a questo secondo modo di considerare la costituzione della dolomite e della mesitina normale, come si può rilevare dalle seguenti cifre che esprimono la composizione centesimale delle materie disciolte nell' acqua satura di gaz acido carbonico alla temperatura di 18° ed alla pressione di 750 millimetri:

	Soluzione carbonica della dolomite normale	Composizione centesimale della dolomite normale desunta dalla formola: $Mg\,O,\ Ca\,O,\ C^2\,O^4$
Carbonato calcico	54.98	54.34
Carbonato magnesiaco	45.16	45.66
	100.14	100.00.

	Soluzione carbonica della mesitina normale	Composizione centesimale della mesitina normale desunta dalla formola: $Mg\,O,\ Fe\,O,\ C^2\,O^4$
Carbonato magnesiaco	41.32	42.00
Carbonato ferroso	57.57	58.00
	98.89	100.00.

eterogenee. — 2.° Magnesite cristallizzata di St. Kathrein-Bruck, Stiria: affatto priva di calce e di silicati; contiene appena il 0,54 per cento di carbonato ferroso. La Giobertite terrosa del Piemonte (vedi mie ricerche di chimica mineralogica) si scioglie in maggior copia nell'acqua satura di acido carbonico, ma nelle materie disciolte però trovasi carbonato ferroso e silicato magnesiaco. — 3.° Siderite cristallizzata di Neudorf Harz. — 4.° Dolomite normale di Traversella in piccoli cristalli. — 5.° Mesitina normale di Traversella in cristalli bianchi, lenticolari, associati al quarzo ed alla dolomite. — I primi tre minerali furono tolti dalla collezione mineralogica del R. Istituto tecnico di Udine; gli altri due dai campioni consegnatimi dal Commendatore Q. Sella.

Per ammettere che molti campioni di dolomite e di mesitina, i quali contengono i carbonati metallici in proporzioni non corrispondenti alle formale

$$CaO,\ MgO,\ C^2O^4$$
$$MgO,\ FeO,\ C^2O^4$$

possono essere considerati come una mescolanza di dolomite normale con carbonato calcico, o di mesitina normale con carbonato ferroso, mi appoggio al fatto seguente da me sperimentalmente constatato: se si sottopongono questi minerali all'azione dell'acqua satura di gaz acido carbonico, si trova che la porzione disciolta è da principio quasi intieramente costituita dal carbonato più solubile che si trova in eccesso nel minerale. Continando a far agire sul minerale l'acqua satura di gaz carbonico, si arriva al un punto in cui la parte indisciolta è quasi intieramente costituita da dolomite o da mesitina normale [1]).

Ritenendo che il modo di comportarsi di alcuni carbonati misti coll'acqua satura di gaz acido carbonico possa costituire un criterio sufficiente per ammettere che tali minerali sono costituiti da una mescolanza di dolomite normale col carbonato calcico [2]); o di mesitina normale col carbonato ferroso, mi sono preoccupato della maniera di determinarne le formole stechiometriche. Attenendomi ad un metodo già seguito da alcuni mineralogisti nella determinazione delle formole dei minerali misti, ho istituito le calcolazioni numeriche necessarie per la determinazione delle formole mineralogiche dei carbonati romboedrici misti che si possono ritenere come una mescolanza di mesitina e di siderite.

[1]) Questo fatto venne da me constatato nei seguenti minerali di Traversella, di cui mi propongo di pubblicare fra breve l'analisi:

Dolomite opaca in grossi cristalli;

Dolomite trasparente in grossi cristalli;

Mesitina lenticolare associata alla dolomite (N. 7954 della raccolta dal Valentino):

Siderite associta alla pirite (Brosso);

Mesitina associata all'ematite (Brosso).

[2]) Le due dolomiti di Traversella citate nella nota precedente contengono i carbonati di calcio e di magnesio nel rapporto di 4 : 1. Questi due minerali messi nell'acido cloridrico fanno una viva effervescenza anche alla temperatura ordinaria. Mettendo la loro polvere in una soluzione diluita e fredda di acido acetico si può con somma facilità separare la calce che nel minerale trovasi in eccesso rispetto alla magnesia. La parte del minerale rimasta indisciolta messa nell'acido cloridrico si comporta come una dolomite normale. Ecco un altro fatto che, sembrami, possa corroborare il mio asserto.

Miscele isomorfe di mesitina e di siderite.

$$m(MgO,\ FeO,\ C^2O^4) + n(FeO,\ CO^2).$$

Chiamando i pesi dei singoli componenti: acido carbonico, ossido ferroso, ossido magnesiaco, contenuti nell' unità di peso

della siderite	colle lettere	$a_1 + a_2 + a_3 = 1$
della mesitina	„	$b_1 + b_2 + b_3 = 1$
del carbonato misto	„	$c_1 + c_2 + c_3 = 1$

si hanno le equazioni:

$$c_1 = \alpha(a_1 - b_1) + b_1,$$
$$c_1 = \alpha(a_2 - b_2) + b_2,$$
$$c_2 = \alpha(a_3 - b_3) + b_3;$$

dove α indica la quantità di siderite contenuta nell' unita di peso del carbonato misto.

Indi si ricava $\alpha = \frac{c_1 - b_1}{a_1 - b_1} = \frac{c_2 - b_2}{a_2 - b_2} = \frac{c_3 - b_3}{a_3 - b_3}$ (*A*).

Ammettendo i numeri proporzionali $C = 6$; $0 = 8$; $Fe = 28$; $Ca = 20$; $Mg = 12$, si ha per la composizione della siderite e della mesitina normali:

	Siderite		*Mesitina*
CO^2	$a_1 = 0{,}3793$	. . . . .	$b_1 = 0{,}4400$
FeO	$a_2 = 0{,}6207$	. . . . .	$b_2 = 0{,}3600$
MO	$a_3 = 0{,}0000$	. . . . .	$b_3 = 0{,}2000$
	1,0000	. . . . .	1,0000.

Scelgo ora, ad esempio, una mesitina di Brosso compresa nella collezione trasmessami dal Commendatore SELLA [1]). In una recente analisi vi trovai:

[1]) Mesitina in grossi cristalli lenticolari associati all'emalite. Peso specifico = 3,429. La polvere del minerale è di colore bianco giallognolo, e sciogliendosi

Acido carbonico	39,98
Ossido ferroso	49,30
Ossido magnesiaco	8,66
Calce	0,39
	98,33.

Sostituendo alla calce un' equivalente quantità di magnesia, e riducendo poscia all' unità di peso si ottiene:

Acido carbonico	39,980	0,40705	$= c_1$
Ossido ferroso	49,300	0,50194	$= c_2$
Ossido magnesiaco	8,938	0,09101	$= c_3$
	98,218	1,00000.	

Sostituendo questi valori in (A) si ricava

$$\alpha_1 = 0{,}5428, \quad \alpha_2 = 0{,}5445, \quad \alpha_3 = 0{,}5449,$$

secondo che per la determinazione di α si parte da c_1 ovvero da c_2, oppure da c_3.

Il calcolo delle probabilità ci insegna [1]) che il valore più probabile di α sarà

$$\alpha = 0{,}5446.$$

Lo spato analizzato sarebbe quindi a ritenersi composto di

Siderite	54,46
Mesitina	45,54
	100,00

nell' acido cloridrico non sviluppa traccie di cloro. Mille parti di acqua satura di acido carbonico alla temperatura di 16°, ed alla pressione di 758^mm disciolgono 0,115 di minerale. Le prime porzioni che si disciolgono sono intieramente costituite da carbonato ferroso.

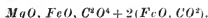
[1]) È noto, che quando le incognite $X, Y, Z \ldots$ sono legale colle quantità $A_1, B_1, C_1, \ldots \ldots F_1 \ldots \ldots A_2, B_2, C_2 \ldots \ldots F_2$, ecc., dalle equazioni:

$$A_1 X + B_1 Y + C_1 Z + \ldots\ldots = F_1,$$
$$A_2 X + B_2 Y + C_2 Z + \ldots\ldots = F_2,$$
$$\vdots$$
$$A_n X + B_n Y + C_n Z + \ldots\ldots = F_n,$$

colla composizione:

	osservata		*calcolata*
Acido carbonico	40,705	. . . .	40,698 + 0,007
Ossido ferroso	50,194	. . . .	50,194
Ossido magnesiaco . .	9,101	. . . .	9,108 — 0,007
	100,000	. . . .	100,000.

Indi si conclude ancora che lo spato di Brosso da me studiato ha una composizione pressochè identica con quella indicata dalla formola

$$MgO,\ FeO,\ C^2O^4 + 2(FeO,\ CO^2).$$

Essendo la composizione corrispondente alla formola la seguente:

	calcolata		*osservata*
Acido carbonico	40,745	. . . . .	40,705 + 0,040
Ossido ferroso	50,000	. . . . .	50,194 — 0,194
Ossido magnesiaco . . .	9,255	. . . . .	9,101 + 0,154
	100,000	. . . . .	100,000

essendo queste equazioni in numero maggiore delle incognite, ed avendo l'osservazione somministrati i volori di A_1, B_1 . . . . . . F_1, A_2, B_2 . . . . . . , i valori più probabili di X, Y, Z . . . . . . (quando le fatte osservazioni dovessero ritenersi egualmente esatte) sono somministrati dalle equazioni:

$$X\Sigma A^2 + Y\Sigma AB + Z\Sigma AC \ldots\ldots = \Sigma AF,$$
$$X\Sigma AB + Y\Sigma B^2 + Z\Sigma BC \ldots\ldots = \Sigma BF,$$
$$X\Sigma AC + Y\Sigma BC + Z\Sigma C^2 \ldots\ldots = \Sigma CF.$$

Ora nel caso nostro avendosi:

$$\alpha(a_1 - b_1) = c_1 - b_1,$$
$$\alpha(a_2 - b_2) = c_2 - b_2,$$
$$\alpha(a_3 - b_3) = c_3 - b_3,$$

e non essendo da presumersi più esatta l'una che l'altra delle fatte determinazioni, il valore più probabile di α sarà somministrato della equazione:

$$\alpha[(a_1 - b_1)^2 + (a_2 - b_2)^2 + (a_3 - b_3)^2] = (a_1 - b_1)(c_1 - b_1) + (a_2 - b_2)(c_2 - b_2) + (a_3 - b_3)(c_3 - b_3).$$